



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**  
⑩ **DE 198 03 891 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 01 J 13/00**  
B 01 J 31/06  
B 01 J 23/38  
// (B01J 31/06,  
103:66)(B01J 31/06,  
105:12)

②1 Aktenzeichen: 198 03 891.7  
②2 Anmeldetag: 31. 1. 98  
④3 Offenlegungstag: 5. 8. 99

DE 198 03 891 A 1

⑦1 Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:  
Duff, Daniel Gordon, Dipl.-Chem. Dr., 51465  
Bergisch Gladbach, DE; Jentsch, Jörg-Dietrich,  
Dipl.-Chem. Dr., 45468 Mülheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Wäßrige Edelmetallkolloide und ihre Verwendung

⑤7 Wäßrige Edelmetallkolloide in Form eines Sols mit Metallpartikeln einer Größe von 0,5 bis 100 nm, die einen Edelmetallgehalt von mehr als 10 mmol pro L Sol enthalten, können durch Reduktion eines in Wasser gelösten Edelmetallsalzes oder -komplexes mit einem organischen Reduktionsmittel erhalten werden, wobei man in Gegenwart eines wasserlöslichen Polymers und gegebenenfalls in weiterer Gegenwart von mehrwertigen Anionen arbeitet. Solche wäßrigen Edelmetallkolloide dienen zur Herstellung von Edelmetall-Trägerkatalysatoren, indem man solche Kolloide mit einem Katalysatorträger in Kontakt bringt, wobei das Edelmetall spontan auf den Träger aufzieht.

DE 198 03 891 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Edelmetallkolloide, d. h. im Nanometerbereich hochdisperse, ultrafeine Edelmetallpartikel; sie finden vielfältige Anwendung als Vorläufer von Trägerkatalysatoren.

In J. Colloid Interface Sci. 131 (1989), 186 und in J. Colloid Interface Sci. 110 (1986), 82 ist die Herstellung von stabilisierten Kolloiden von Edelmetallen, ihre Aufbringung auf Ionenaustauscherharze und deren Verwendung als Hydrierkatalysatoren beschrieben. Hierzu werden gelöste Edelmetallsalze mit  $\text{NaBH}_4$  in Gegenwart von oberflächenaktiven Detergenzien reduziert und die dabei entstehenden Edelmetallhydrosole auf die Ionenaustauscherharze gebracht. Nach der dort beschriebenen Methode lassen sich Edelmetallkolloide mit einer Edelmetallkonzentration von höchstens 0,5 mmol/l herstellen. JP 1/100 545 beschreibt die Herstellung eines ebenfalls 0,5 mmol/l enthaltenden Palladiumhydrosols durch Reduktion von gelöstem  $\text{PdCl}_2$  mit Ascorbinsäure in Gegenwart von Poly-N-vinylpyrrolidon. In JP 2/179 881 wird die Herstellung eines bis zu 10 mmol/l enthaltenden Pd-Hydrosols beschrieben, wobei  $\text{PdCl}_2$  durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  in Gegenwart von wasserlöslichen Polymeren reduziert wird. Allerdings sind nach Angaben dieser JP '881 Hydrosole mit mehr als 10 mmol/l nicht herstellbar. Weiterhin werden diese Hydrosole in Gegenwart von Erdalkalichloriden hergestellt. Aus J. Phys. Chem. 99 (1995), 15934 ist die Herstellung eines ebenfalls 10 mmol/l enthaltenden Pt-Hydrosols durch Reduktion von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit hohen Konzentrationen des brennbaren Methanols in Gegenwart von Poly-N-vinylpyrrolidon bekannt.

Diese Angaben zeigen, daß es bislang kein Verfahren gibt, um wäßrige Edelmetallkolloid-Lösungen mit Edelmetallkonzentrationen von über 10 mmol/l herzustellen. Da man für technische Katalysatoren in der Regel einen Edelmetallgehalt von 0,1 bis 20 Gew.-% anstrebt, ist der Einsatz derartig niedrig konzentrierter Metallkolloidlösungen ökonomisch ungünstig, da große Volumina dieser Kolloid-Lösungen benutzt werden müssen und nur eine niedrige Raum-Zeit-Ausbeute erzielt wird. Muß zusätzlich aus Löslichkeitsgründen der verwendeten Chemikalien auf organische Lösungsmittel oder ihre Gemische zurückgegriffen werden, ergeben sich weitere unerwünschte Notwendigkeiten, da bei der nachfolgenden Aufbringung des Edelmetallkolloids etwa auf Aktivkohleträger besondere Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden müssen, um Selbstentzündung und allgemeine Brandgefahren auszuschließen. Die hierfür benötigten Apparaturen verteuern weiterhin den Herstellungsprozeß solcher Trägerkatalysatoren.

Es ist weiterhin bekannt (EP 665 265), katalytisch wirkende Zusammensetzungen herzustellen, die Metallpartikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser von weniger als 100 nm, Polymere und partikelförmiges Trägermaterial enthalten. Zu deren Herstellung werden Metallsalze in Gegenwart des Trägermaterials zum Metall reduziert, das sofort auf den Träger aufzieht. Offensichtlich wird befürchtet, daß ein separat hergestelltes Hydrosol zu instabil ist, um es später erfolgreich auf einen Träger aufziehen zu lassen.

Es wurde jetzt gefunden, daß man lange Zeit stabile, auch rein wäßrige Edelmetallkolloid-Lösungen herstellen kann, die in erwünschter Weise einen Edelmetallgehalt von mehr als 10 mmol/l enthalten, wenn man wäßrige Lösungen mit entsprechend hohen Gehalten von Edelmetallsalzen in Gegenwart eines oder mehrerer wasserlöslicher Polymerer mit organischen Reduktionsmitteln behandelt. Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht also in der Herstellung hochkonzentrierter wäßriger Edelmetallkolloide, die vorteilhaft zur Herstellung von Edelmetall-Trägerkatalysatoren eingesetzt

werden können und die insbesondere die oben geschilderten Nachteile vermeiden.

Die Erfindung betrifft wäßrige Edelmetallkolloide in Form eines Sols mit Metallpartikeln einer Größe von 0,5 bis 100 nm, die durch Reduktion von Edelmetallverbindungen mit Hilfe von organischen Reduktionsmitteln erhalten werden und die gekennzeichnet sind durch

- a) einen Edelmetallgehalt von mehr als 10 mmol/l pro l Sol,
- b) einen Gehalt an wasserlöslichen Polymeren von 0,1 bis 20 Gew.-%,
- c) einen Gehalt an organischem Lösungsmittel von 0 bis 10 Gew.-%, alles bezogen auf das Gesamtgewicht des Sols, und
- d) den Rest zu 100 Gew.-% an Wasser,

wobei zusätzlich Oxidationsprodukte der verwendeten Reduktionsmittel und gegebenenfalls überschüssige Reduktionsmittel im Sol vorliegen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Edelmetallkolloiden mit Metallpartikeln einer Größe von 0,5 bis 100 nm, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zu einer wäßrigen Lösung eines Edelmetallsalzes oder -komplexes eines oder mehrere wasserlösliche Polymere zugibt und dann das Edelmetallkation zum metallischen Zustand durch Zugabe eines organischen Reduktionsmittels aus der Gruppe von  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoholen,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Aldehyden, Ameisensäure, Ascorbinsäure, Citronensäure, Harnstoff oder anderen dem Fachmann bekannten organischen Reduktionsmitteln oder einem Gemisch mehrerer von ihnen reduziert, wobei mit einem Metallgehalt von mehr als 10 mmol/l bis 500 mmol/l, gerechnet als elementares Metall, einer Menge des wasserlöslichen Polymers von 0,1 bis 20 Gew.-%, alles bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung, gearbeitet wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Edelmetall-Trägerkatalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Katalysatorträger mit einem ein Edelmetallkolloid enthaltenden Sol der obigen Art in Kontakt bringt, das Edelmetall auf dem Träger aufziehen läßt, so daß der fertige Trägerkatalysator 0,1 bis 20 Gew.-% Edelmetall, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägerkatalysators, enthält, das an Edelmetall verarmte Sol entfernt und den Trägerkatalysator trocknet.

Edelmetalle im Sinne der Erfindung sind die Elemente der sogenannten Platingruppe und der Gruppe Ib des Periodensystems (Mendelejew). Im einzelnen seien genannt: Palladium, Rhodium, Ruthenium, Platin, Iridium, Osmium, Silber und Gold oder eine beliebige Mischung der obigen Metalle, bevorzugt Palladium, Rhodium, Platin und Gold, besonders bevorzugt Palladium und Platin. Die Metallpartikel können auch im Dispersionszustand mit nicht reduzierbaren Metallkomponenten dotiert werden. Solche Metalle sind beispielsweise Ti, Zn, Zr, Mo, Hf, Re, Ce, Lu, Ni, Cu. Bevorzugt sind  $\text{Ni}^{2+}$  oder  $\text{Cu}^{2+}$ . Diese Metalle können als Lösung ihrer Salze eingebracht werden. Die Menge dieser Dotierungsmetalle beträgt 0 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Edelmetalls und gerechnet als Metall.

Geeignete wasserlösliche Polymere sind beispielsweise Polymere und Copolymere von Monomeren mit polaren Gruppen, wie der Hydroxyl-, der Amino-, der Carboxyl- und der Sulfonsäuregruppe. Sie können mit Monomeren ohne polare Gruppe oder mit einer weniger stark polaren Gruppe, wie der Estergruppe, in einem solchen Ausmaß copolymerisiert werden, daß die Wasserlöslichkeit des Copolymer erhalten bleibt. Solche Monomere sind etwa N-Vinyl-

pyrrolidon, Acrylsäure, Methacrylsäure, Asparaginsäure, Styrolsulfonsäure, (Meth)Acrylsäure- $C_1$ - $C_4$ -Alkylester mit einer Hydroxyl-, Amino- oder  $C_1$ - $C_4$ -(Di)Alkylaminogruppe, das fiktive Monomer Vinylalkohol, N-Vinylcaprolactam, Vinylpyridin, Vinylamin, N-Vinylimidazol, N-Vinylmethylimidazol; einsetzbare Comonomere sind beispielsweise (Meth)Acrylsäure- $C_1$ - $C_4$ -alkylester und Vinylacetat. Diese (Co)Monomere und die Verfahren zu ihrer (Co)Polymerisation sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugte Polymere sind beispielsweise Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyvinylalkohol, Polyasparaginsäure, besonders bevorzugt Poly-N-vinylpyrrolidon. Die Polymere haben Molekulargewichte (Gewichtsmittel) von 15.000 bis 1.500.000, bevorzugt 30.000 bis 1.000.000. Sie können einzeln oder als Gemisch mehrerer von ihnen eingesetzt werden.

Organische Lösungsmittel, die in den erfindungsgemäßen Edelmetallkolloid-Lösungen vorliegen können, sind wasserlöslich und sind beispielsweise Alkohole, Carbonsäuren, Ketone und Nitrile mit bis zu 4 C-Atomen, die Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, Butanol, Essigsäure, Propionsäure, Aceton, Methyl-ethylketon, Acetonitril. Solche Lösungsmittel können eingesetzt werden, wenn in Wasser schwerlösliche Edelmetallkomplexe verwendet werden. Aus arbeitshygienischen, sicherheitstechnischen und umweltschonenden Gründen wird bevorzugt ohne organische Lösungsmittel gearbeitet. Der Mengenbereich für die Lösungsmittel hat daher die Null als Untergrenze und beträgt 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Sols.

Einige der in Frage kommenden organischen Lösungsmittel können jedoch als organische Reduktionsmittel dienen.

Die Erfindung ist weiterhin bevorzugt gekennzeichnet durch einen Gehalt an mehrwertigen Anionen in den wäßrigen Edelmetallkolloiden. Mehrwertige Anionen dieser Art sind beispielsweise: Citrat, Phosphat, Polyphosphat.

Solche mehrwertigen Anionen liegen in einer Menge von 0,1 bis 10%, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Edelmetallkolloide, vor.

Die erfindungsgemäßen Edelmetallkolloid-Lösungen sind solche auf wäßriger Basis. Somit ist der Rest zu 100 Gew.-% und damit der überwiegende Anteil Wasser.

Organische Reduktionsmittel zur Herstellung erfindungsgemäßer wäßriger Edelmetallkolloide sind dem Fachmann bekannt und sind beispielsweise  $C_1$ - $C_4$ -Alkohole, besonders Methanol oder Ethanol,  $C_1$ - $C_4$ -Aldehyde, besonders Formaldehyd oder Acetaldehyd, Ameisensäure, Ascorbinsäure, Citronensäure, Harnstoff oder ein Gemisch mehrerer von ihnen. Bevorzugt eingesetzt werden: Ascorbinsäure, Citronensäure, Methanol, Ethanol oder ein Gemisch mehrerer von ihnen. Sie werden in einer Menge, bezogen auf den stöchiometrischen Bedarf, von 100 bis 5.000% eingesetzt. Bevorzugt ist eine Menge von 150 bis 2.000%, besonders bevorzugt ist eine Menge von 200 bis 1.000%. Der stöchiometrische Bedarf ist dem Fachmann bekannt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen wäßrigen Edelmetallkolloide legt man beispielsweise eine wäßrige Lösung eines Edelmetallsalzes oder eines wasserlöslichen Edelmetallkomplexes vor, gibt eines oder mehrere wasserlösliche Polymere und eines oder mehrere Salze mit mehrwertigen Anionen dazu und reduziert mit einem der genannten Reduktionsmittel. Sofern es die Löslichkeitsverhältnisse erfordern, kann eines oder mehrere der genannten organischen Lösungsmittel zusätzlich eingesetzt werden. Die Reihenfolge des Vorliegens und Zugabens kann auch beliebig variiert werden, wobei jedoch das Reduktionsmittel bevorzugt am Schluß eingesetzt wird. Das Edelmetall wird in Form der Halogenide (Fluoride, Chloride, Bromide, Iodide), Nitrate,

Sulfate oder in Form von Salzen von Carbonsäuren, die auch durch Amino oder Halogen substituiert sein können, eingesetzt; weitere Möglichkeiten des Einsatzes der Edelmetalle bestehen in der Benutzung ihrer Metallalkoholate, Metallphenolate, Metallacetylacetonate und anderer dem Fachmann geläufiger Edelmetallverbindungen. Solche Edelmetallverbindungen können auch in Form ihrer Komplexe eingesetzt werden; Komplexe reichen von einfachen Doppelsalzen, wie  $Na_2PdCl_4$  oder  $H_2PtCl_6$  bis hin zu Komplexverbindungen mit organischen Liganden, wie Palladiumacetylacetonat.

Carbonsäuren, deren Edelmetallsalze, wie oben genannt, eingesetzt werden können, haben 1 bis 20 C-Atome, sind linear, verzweigt oder cyclisch, sind weiterhin gesättigt oder ungesättigt und haben 1 bis 3 Carboxylgruppen. Beispiele für solche Carbonsäuren sind: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Adipinsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Aminosäuren, wie Lysin oder Asparaginsäure.

In den erfindungsgemäßen wäßrigen Edelmetallkolloiden liegen die Metallpartikel in einer Größe von 0,5 bis 100 nm, bevorzugt 1 bis 30 nm, vor. Der Edelmetallgehalt in den erfindungsgemäßen wäßrigen Edelmetallkolloiden ist stets oberhalb von 10 mg-Atom/l, bevorzugt oberhalb von 50 mg-Atom/l, und erreicht Werte von bis zu 250 mg-Atom/l, in vielen Fällen von bis zu 500 mg-Atom/l.

Ein solches erfindungsgemäßes wäßriges Edelmetallkolloid kann mit einem Katalysatorträger, wie einem Ionenaustauscherharz, Aktivkohle,  $M_2O_3$ ,  $SiO_2$  und anderen dem Fachmann geläufigen Trägern, in Kontakt gebracht werden. Hierbei zieht das Edelmetallkolloid spontan auf den Katalysatorträger auf. Die Menge und Konzentration des wäßrigen Edelmetallkolloids im Vergleich zur Menge des angebotenen Trägers kann in einfacher und bekannter Weise so berechnet werden, daß der fertige Trägerkatalysator 0, 1 bis 20 Gew.-% an Edelmetall, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägerkatalysators, enthält. Die Kontaktnahme des Trägers mit dem wäßrigen Edelmetallkolloid kann durch Eintragen des Trägers in dieses wäßrige Edelmetallkolloid erfolgen, jedoch auch durch andere dem Fachmann bekannte Verfahrensweisen, wie durch Aufsprühen oder durch Zugabe des wäßrigen Edelmetallkolloids zum Katalysatorträger, der in einer Pelletiertrummel bewegt wird, bis der Träger, erkennbar an seinem Feuchtezustand, mit Edelmetallkolloid gesättigt ist. Nach jeder der beschriebenen Kontaktnahme wird das an Edelmetall verarmte Sol entfernt und der Trägerkatalysator getrocknet.

## Beispiele

### Herstellung des Metallsols

1. 64 g einer wäßrigen Lösung von Hexachlorplatin-säure ( $H_2PtCl_6$ ) von 25 Gew.-% Platingehalt wurden vorgelegt und mit Wasser (450 ml) versetzt. In einem zweiten Gefäß wurde Polyvinylpyrrolidon (Typ K15) (10 g) und Natriumcitrat-Dihydrat (59 g) in Wasser (500 ml) gelöst. Die beiden Lösungen wurden anschließend vermischt und unter Rückfluß bis zum Siedepunkt erhitzt. Man ließ die Lösung eine Stunde sieden, dabei ereignete sich ein Farbumschlag von rot in sehr dunkel-braun. Nachdem die Lösung abgekühlt war, konnte dieses Edelmetallkolloidsol (d. h. diese Pt-Nanopartikeldispersion) für die Herstellung von heterogen geträgerten Katalysatoren verwendet werden.
2. 35,5 g einer wäßrigen Lösung von Natriumtetrachlorpalladat ( $Na_2PdCl_4$ ) von 15 Gew.-% Palladiumgehalt wurden vorgelegt und mit Wasser (470 ml) ver-

mischt. In einem zweiten Gefäß wurde Polyvinylalkohol (10 g), Natriumcitrat-Dihydrat (59 g) und Ascorbinsäure (35 g) in Wasser (500 ml) gelöst. Die beiden Lösungen wurden anschließend vermischt und unter Rückfluß bis zum Siedepunkt erhitzt. Man ließ die Lösung eine Stunde sieden, dabei ereignete sich ein Farbumschlag von rot in sehr dunkel-braun. Nachdem die Lösung abgekühlt war, konnte dieses Edelmetallkolloidsol (d. h. diese Pd-Nanopartikeldispersion) für die Herstellung von heterogen geträgerten Katalysatoren verwendet werden.

#### Herstellung eines Trägerkatalysators

3. 198 g (Trockenmasse) einer feinpartikulären Aktivkohle wurde in Wasser (800 ml) mit Hilfe eines Ultraschallbads dispergiert. Zu dieser Suspension wurde eine Portion des in Beispiel 1 dargestellten Platinsols (125 ml) zugegeben und die Mischung 5 Minuten verrührt. Die Mischsuspension wurde durch eine Filtermembran (z. B. aus Cellulosenitrat; Porengröße 0,45 µm) filtriert (das Filtrat war vollständig entfärbt, d. h. frei von Metallnanoteilchen).

Der Feststoff wurde ausgiebig auf der Membran gewaschen, von der Membran getrennt und getrocknet. Dieser etwa 1 gew.-%ige Pt-Katalysator konnte direkt zur Katalyse, beispielsweise zur selektiven Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin, eingesetzt werden.

#### Patentansprüche

1. Wäßrige Edelmetallkolloide in Form eines Sols mit Metallpartikeln einer Größe von 0,5 bis 100 nm, erhalten durch Reduktion von Edelmetallverbindungen mit Hilfe von organischen Reduktionsmitteln und **gekennzeichnet durch**

- a) einen Edelmetallgehalt von mehr als 10 mmol pro l. Sol,
- b) einen Gehalt an wasserlöslichen Polymeren von 0,1 bis 20 Gew.-%,
- c) einen Gehalt an organischem Lösungsmittel von 0 bis 10 Gew.-%, alles bezogen auf das Gesamtgewicht des Sols, und
- d) den Rest zu 100 Gew.-% an Wasser,

wobei zusätzlich Oxidationsprodukte der verwendeten Reduktionsmittel und gegebenenfalls überschüssige Reduktionsmittel im Sol vorliegen.

2. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Edelmetallkolloiden mit Metallpartikeln einer Größe von 0,5 bis 100 nm, dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer wäßrigen Lösung eines Edelmetallsalzes oder -komplexes eines oder mehrere wasserlösliche Polymere zugebt und dann das Edelmetallkation zum metallischen Zustand durch Zugabe eines organischen Reduktionsmittels aus der Gruppe von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Aldehyden, Ameisensäure, Ascorbinsäure, Citronensäure, Harnstoff oder anderen bekannten organischen Reduktionsmitteln oder einem Gemisch mehrerer von ihnen reduziert, wobei mit einem Metallgehalt von mehr als 10 mmol/l bis 500 mmol/l, gerechnet als elementares Metall, und einer Menge des wasserlöslichen Polymers von 0,1 bis 20 Gew.-%, alles bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Lösung, gearbeitet wird.

3. Verfahren zur Herstellung von Edelmetall-Trägerkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysatorträger mit einem Edelmetallkolloid enthal-

tenden Sol gemäß Anspruch 1 in Kontakt bringt, das Edelmetall auf den Träger aufziehen läßt, so daß der fertige Trägerkatalysator 0,1 bis 20 Gew.-% Edelmetall, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägerkatalysators, enthält, das an Edelmetall verarmte Sol entfernt und den Trägerkatalysator trocknet.

4. Edelmetallkolloide nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an mehrwertigen Anionen.

5. Edelmetallkolloide nach Ansprüchen 1 und 4, gekennzeichnet durch einen Gehalt an wasserlöslichen Polymeren aus der Gruppe von Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyvinylalkohol, Polyasparaginsäure oder einem Gemisch mehrerer von ihnen, bevorzugt Poly-N-vinylpyrrolidon, mit Molekulargewichten (Gewichtsmittel) von 15.000 bis 1.500.000, bevorzugt 30.000 bis 1.000.000.

6. Edelmetallkolloide nach Ansprüchen 1, 4 und 5, gekennzeichnet durch einen Edelmetallgehalt von mehr als 10 mmol/l bis 500 mmol/l, bevorzugt mehr als 10 mmol/l bis 250 mmol/l, besonders bevorzugt mehr als 50 mmol/l bis 250 mmol/l.

7. Edelmetallkolloide nach Ansprüchen 1 und 4 bis 6, gekennzeichnet durch den Zusatz eines nicht reduzierbaren Dotiermetalles aus der Gruppe von Ti, Zn, Zr, Mo, Hf, Re, Ce, Lu, Ni, Cu, bevorzugt Ni, Cu, in einer Menge von 0 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Edelmetalls und gerechnet als Metall.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Reduktionsmittel in einer Menge von 100 bis 5000%, bevorzugt 150 bis 2000%, besonders bevorzugt 200 bis 1000% des stöchiometrischen Bedarfs eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Ansprüchen 2 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Reduktionsmittel Ascorbinsäure, Citronensäure, Methanol, Ethanol oder ein Gemisch mehrerer von ihnen, eingesetzt wird.